

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-338787
(P 2 0 0 2 - 3 3 8 7 8 7 A)
(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト' (参考)
C08L 63/00		C08L 63/00	C 4J002
C08G 59/50		C08G 59/50	4J036
C08K 3/20		C08K 3/20	
3/38		3/38	
5/05		5/05	
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全10頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-144669 (P 2001-144669)	(71) 出願人	000173751 財団法人川村理化学研究所 千葉県佐倉市坂戸631番地
(22) 出願日	平成13年5月15日 (2001. 5. 15)	(72) 発明者	原口 和敏 千葉県千葉市稲毛区長沼原町317- 1 - 4 - 901
		(72) 発明者	王林 明 千葉県佐倉市大崎台 3 - 4 - 5 - 203
		(74) 代理人	100088764 弁理士 高橋 勝利
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】 電子・電気材料、成形材料、塗料、接着剤等に有用な、透明性や均一性を保持しつつ、耐熱性や力学物性を大きく改良したエポキシ樹脂組成物及びその硬化物を提供すること。

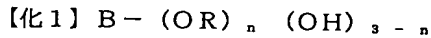
【解決手段】 { [(C) + (D)] の B₂ O₃ 換算量} × 100 / { (A) + (B) + [(C) + (D)] の B₂ O₃ 換算量} で表される B₂ O₃ 換算ホウ素含有量 (X) が 2 ~ 30 重量%であることを特徴とする、エポキシ樹脂 (A) と、エポキシ樹脂硬化剤 (B) とホウ酸 (C) 及び／又はホウ酸エステル (D) とを必須成分とするエポキシ樹脂組成物、及び該エポキシ樹脂組成物を硬化させて得られる、含まれるホウ素酸化物が 100 nm 以下の大きさで均一に微分散しているエポキシ樹脂硬化物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 { [(C) + (D)] の B_2O_3 、換算量} $\times 100 / \{ (A) + (B) + [(C) + (D)] \}$ の B_2O_3 、換算量} で表される B_2O_3 、換算ホウ素含有量 (X) が 2~30 重量%であることを特徴とする、エポキシ樹脂 (A) と、エポキシ樹脂硬化剤 (B) と、ホウ酸 (C) 及び/又はホウ酸エステル (D) とを必須成分とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 ホウ酸エステル (D) が、一般式 (1) で表される加水分解性のホウ素アルコキシド又はその部分加水分解物であることを特徴とする請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

一般式 (1)



(式中、nは1~3までの整数、Rは C_mH_{2m+1} のアルキル基、mは1以上の整数を表す)

【請求項3】 エポキシ樹脂硬化剤 (B) が、アミン系硬化剤であることを特徴とする請求項1又は2に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 更に有機溶剤 (E) を含む請求項1~3のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 有機溶剤 (E) が低級アルコールであることを特徴とする請求項4に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 ホウ酸エステル (D) に対して 0.5~3 倍モルの水 (F) を含むことを特徴とする、請求項1~5のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項7】 含まれるホウ素酸化物が 100 nm 以下の大きさで均一に微分散していることを特徴とする、請求項1~6のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られるエポキシ樹脂硬化物。

【請求項8】 {ホウ酸 (C) 及び/又はホウ酸エステル (D)} を含まない以外は同一の成分を有するエポキシ樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度に比べて、50℃以上高いガラス転移温度を有することを特徴とする、請求項7に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られるエポキシ樹脂硬化物。

【請求項9】 ガラス転移温度が 150℃以上であることを特徴とする、請求項8に記載のエポキシ樹脂硬化物。

【請求項10】 {ホウ酸 (C) 及び/又はホウ酸エステル (D)} を含まない以外は同一の成分を有するエポキシ樹脂組成物の硬化物の引っ張り強度に比べて、10 MPa 以上高い引っ張り強度を有することを特徴とする、請求項7~9のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られるエポキシ樹脂硬化物。

【請求項11】 {ホウ酸 (C) 及び/又はホウ酸エステル (D)} を含まない以外は同一の成分を有するエポキシ樹脂組成物の硬化物の弾性率に比べて、300 MPa 以上高い弾性率を有することを特徴とする、請求項7

~9のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られるエポキシ樹脂硬化物。

【請求項12】 {ホウ酸 (C) 及び/又はホウ酸エステル (D)} を含まない以外は同一の成分を有するエポキシ樹脂組成物の硬化物に比べて、ガラス転移温度と引っ張り強度と弾性率のいずれもが 20% 以上増加していることを特徴とする、請求項7~9のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られるエポキシ樹脂硬化物。

【請求項13】 大きさ 100 nm 以下のホウ素酸化物が均一に微分散しており、引っ張り強度が 50 MPa 以上、且つ弾性率が 1.4 GPa 以上であることを特徴とする、請求項7~9のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られるエポキシ樹脂硬化物。

【請求項14】 厚さ 100 μm の硬化物の波長 600 nm での透過率が 80% 以上であることを特徴とする、請求項7~9のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られる、透明なエポキシ樹脂硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤とホウ酸及び/又はホウ酸エステルとを含むエポキシ樹脂組成物、及び該エポキシ樹脂組成物を硬化させた、大きさ 100 nm 以下のホウ素酸化物が均一にエポキシ樹脂中に微分散した、優れた耐熱性、力学物性、及び透明性を有する、硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】 エポキシ樹脂は、その高い反応性、優れた樹脂特性を生かして、積層板、封止材量、塗料、防食プライマー、接着材料、成形材料、及び土木材料など広い分野で用いられている。近年、特に電子、情報、医療、建築、環境分野などの諸産業の発展と共に、エポキシ樹脂の諸物性を改良し、高性能化したものが幅広く要求されるようになってきている。特に、耐熱性（高いガラス転移温度や弾性率維持温度、低い熱膨張率）や力学物性（高弾性率、高強度、タフネス）などにおける改良が求められている。

【0003】 エポキシ樹脂の改質としては、主に樹脂骨格や硬化剤の種類を変えたり、側鎖構造を変性したりすることが最も広く行われているが、無機成分と複合化することも改良方法の一つとして古くから検討されている。無機成分との複合化においては、既存の無機質粒子を混合する方法と、無機成分の原料や変性物をエポキシ樹脂に混合したのち無機化や微細分散化する方法が知られている。

【0004】 特に近年、かかる無機成分の原料や変性物を利用してエポキシ樹脂と無機成分との複合体を調製する方法が注目されており、代表例として以下の二つがあげられる。一つはエポキシ樹脂中に層状粘土を単層に近いレベルで分散させるもので、予めモンモリロナイ

ト、ヘクトライトなどの粘土鉱物層間に有機物を含ませた層間化合物とし、これをエポキシ樹脂と複合化することで、エポキシ樹脂中に層状粘土鉱物が微細分散した複合体が調製されている（例えば、T. Lanら, Cem. Mater., 1巻, 6号, 2216頁, 1994年, Z. Wang 及び T. J. Pinnavaia, Chem. Mater., 10巻, 1820頁, 1998年, D. C. Leeら, J. Appl. Polym. Sci., 68巻, 1997頁, 1998年, T. Engelhardtら, Kunstst. Plast. Eur., 88巻, 10号, 65頁, 1998年）。

【0005】他の一つは金属アルコキシド又は有機変性金属アルコキシドをエポキシ樹脂及び／又は硬化剤と混合し、金属アルコキシド類の加水分解重縮合を行うものである。金属アルコキシドとしてはシリコンアルコキシド、チタンアルコキシド、アルミニウムアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド、ホウ素アルコキシド（ホウ酸エステル）などが主に用いられている。

【0006】この内、シリコンアルコキシド、チタンアルコキシド、アルミニウムアルコキシド、ジルコニウムアルコキシドを用いた例としては、例えば、特開昭63-90576号公報や特開昭63-90577号公報において、ビスフェノール型エポキシ樹脂にシリコンアルコキシドもしくはその低縮合物に、アルキルアルミニウム、アルキルジルコネート、アルキルチタネートの一つ又は複数を含有してなる組成物を調製し、エポキシ樹脂とこれらの金属酸化物との複合体を調製した場合、最終複合体中の金属酸化物の割合が30重量%以上、金属酸化物中のシリカの割合が50～98重量%であるものは乾燥性、造膜性、密着性に優れたものとなることが報告されている。

【0007】その他、シリコンアルコキシドとエポキシ樹脂との複合体に関しては、L. Masciaらのトリメトキシシランで官能化したエポキシ樹脂とテトラアルコキシシラン(TEOS)を用いて複合体を合成した例があるが、エポキシネットワークのガラス転移温度(Tg)は複合化により低下すると報告されている(L. Masciaら, J. Mater. Chem., 8巻, 11号, 2417頁, 1998年, L. Masciaら, J. Sol-Gel Sci. Technol., 13巻, 1/3, 405頁, 1998年)。

【0008】またL. Matejkaらは、長鎖脂肪族ジアミンの両末端をエポキシシランでキャップしたものを、TEOSと共にエポキシ樹脂に添加して、複合体を得ており、粒径が10～300nmのシリカ粒子の分散した複合体を得られることを報告している(L. Matejkaら, Polymer, 40巻, 1号, 171頁, 1999年)。

【0009】また本発明者の一人は、これまでに、エポキシ樹脂と金属酸化物の複合体及びその製造方法について検討し、金属アルコキシド、特にチタンアルコキシド及び／又はシリコンアルコキシドとエポキシ樹脂から得られるエポキシ樹脂／金属酸化物複合体が透明均一な複合体となり、耐熱性や力学物性などにおいて優れた物性

改良を達成できることを見出している（特開平8-100107号公報）。

【0010】しかし、エポキシ樹脂／シリカ複合体においては耐熱性の向上は十分とはいえず、またエポキシ樹脂／チタニア複合体においては、チタンアルコキシドの反応性が高いことにより、均一複合体を安定して得るための製造上の課題がある。

【0011】一方、ホウ素アルコキシド（ホウ酸エステル）を用いた例も古くから検討されている。例えばホウ酸エステルをイミダゾール化合物、金属キレート化合物、ノボラック型エポキシ樹脂硬化剤、酸無水物系・ジヒドラジド系硬化剤などと共に用いてエポキシ樹脂の硬化促進剤として利用する例（特公昭49-48357号公報、特公昭58-17491号公報、特公昭62-19069号公報、特開昭63-20322号公報、特開平9-296024号公報、特開平11-100563号公報）、硬化剤の表面処理剤として用いる例（特開平6-73156号公報、特開平6-172495号公報、特開平8-27402号公報、特開平9-157498号公報、及び特開平9-268224号公報）がある。

【0012】いずれも用いるホウ酸エステルの最適量は、酸化ホウ素(B₂O₃)換算で樹脂硬化物全体に対して少量(0.5重量%未満)である。ホウ酸エステルを加えることによる特性改良例として、電気特性、耐火性、難燃性、耐湿性、吸水率などが報告されている（特公昭60-50371号公報、特公昭62-19070号公報、特開平3-20065号公報、特開平5-59261号公報、特開平6-107914号公報、特開平10-182793号公報）。

【0013】またホウ酸エステルの添加により保存安定性、硬化性、硬化抑制、及びゲル化時間調節などの改良が可能であることも報告されている（特公昭52-13999号公報、特開平10-101773号公報、特表平10-507481号公報、特開2000-136288号公報、特開2000-309626号公報）。

【0014】また、主にホウ酸を用いたエポキシ樹脂改質例としては、金属腐食防止、硬化促進、中性子吸収遮蔽などの性質改良が報告されている（特開昭56-72045号公報、特開昭60-233154号公報、特開昭63-295628号公報、特開平2-133946号公報、特開平4-284652号公報）。

【0015】上述のホウ酸、ホウ酸エステルの使用例のいずれにおいても、使用する適正量は樹脂硬化物に対して(B₂O₃換算で)0.01重量%から0.5重量%未満の場合が殆どであり、2重量%を超えるような用い方は實際上、行われず、またそのような量のホウ酸やホウ酸エステルを加えることにより、硬化物物性が改良されることを示した例もない。

【0016】以上のように、種々の金属アルコキシド類

10

20

30

40

50

を用いてエポキシ樹脂硬化物の物性を改質することは古くから広く行われてきたが、耐熱性及び力学物性を大幅に改良するエポキシ樹脂組成物を得ることは出来ていなかった。耐熱性を最も大きく改良するものとしては、本発明者らによるチタンアルコキシドを用いる方法がある(特開平8-100107号公報)。しかし、チタンアルコキシドは反応速度が速く、使用方法が制限される課題がある他、力学物性の改良についても、未だ十分ではなかった。

【0017】他の金属アルコキシドを用いた場合も、いずれも耐熱性、力学物性共に不十分であった。また古くから行われているホウ酸やホウ酸エステルをエポキシ樹脂組成物中に添加した場合においても、本発明で目的としている耐熱性や力学物性の大幅な向上が得られた例や、得られることを示唆したものはなかった。僅かに耐熱性については、ガラス転移温度が向上する傾向であることを述べた例はあるものの、得られた耐熱温度のアップは小さく、最大2℃～10℃強であり、変わらないか、逆に低下した例も多い(特公昭49-48357号公報、特表平10-507481号公報、特開平10-101773号公報、特開2000-136288号公報)。また強度や弾性率など力学物性の大きな向上を示した例もなかった。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、電子・電気材料、成形材料、塗料、接着剤等に有用な、透明性及び均一性を保持しつつ、耐熱性及び力学物性を大きく改良したエポキシ樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、特定の成分組成からなるエポキシ樹脂、硬化剤、ホウ酸及び／又はホウ酸エステルからなる樹脂組成物及びその硬化物が、エポキシ樹脂とホウ素化合物の微細で均一な複合化を達成し、且つ耐熱性及び力学物性を始めとする諸物性の向上に極めて効果的であることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0020】即ち、本発明は、 $\{[(C) + (D)] \text{ の } B_2O_3 \text{ 換算量} \} \times 100 / \{ (A) + (B) + [(C) + (D)] \text{ の } B_2O_3 \text{ 換算量} \}$ で表される B_2O_3 換算ホウ素含有量(X)が2～30重量%であることを特徴とする、エポキシ樹脂(A)と、エポキシ樹脂硬化剤(B)とホウ酸(C)及び／又はホウ酸エステル(D)とを必須成分とするエポキシ樹脂組成物である。

【0021】また本発明は、本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られる、 B_2O_3 換算のホウ素含有量が2～30重量%であるエポキシ樹脂硬化物であり、且つ含まれるホウ素酸化物が100nm以下の大きさで均一に微分散していることを特徴とするエポキシ樹脂硬化

物である。

【0022】本発明のエポキシ樹脂硬化物には、[ホウ酸(C)及び／又はホウ酸エステル(D)]を含まない以外は同一の成分を有するエポキシ樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度に比べて、50℃以上高いガラス転移温度を有するエポキシ樹脂硬化物や、10MPa以上高い引っ張り強度を有するエポキシ樹脂硬化物、300MPa以上高い弾性率を有するエポキシ樹脂硬化物、及び厚さ100μmの硬化物の波長600nmでの透過率が80%以上である透明なエポキシ樹脂硬化物などが含まれる。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明は、エポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤と、水酸基及び／又はアルコキシド基を有するホウ素化合物を必須成分として配合してなるエポキシ樹脂組成物と、この組成物を硬化して得られる、耐熱性及び力学物性に優れた硬化物に関する。

【0024】本発明で用いるエポキシ樹脂(A)は、1分子内に平均2個以上のエポキシ基を有するものであり、その種類は特に限定されない。これらの具体例としては、ビスフェノール-A、ビスフェノール-F、テトラプロモビスフェノール-A、テトラフェニロールエタン、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどのフェノール系のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ポリプロピレングリコール、

【0025】水添ビスフェノール-Aなどのアルコール系のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ヘキサヒドロ無水フタル酸やダイマー酸などを原料としたグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ヒダントイン、イソシアヌル酸、ジアミノジフェニルメタンなどのグリシジリアミン型エポキシ樹脂、アミノフェノールやオキシ安息香酸を原料とする混合型エポキシ樹脂、脂環式型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂などを挙げることができる。これらは単独あるいは2種以上を併用しても良い。

【0026】本発明で用いるエポキシ樹脂硬化剤(B)としては、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、ジヒドライド系硬化剤などが用いられるが、特に好ましくはアミン系硬化剤が用いられる。アミン系硬化剤としては、エポキシ樹脂の硬化剤として市販されているアミン化合物が用いられる。

【0027】具体例としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、メタンジアミンなどの脂肪族ポリアミン、植物油脂肪酸と脂肪族ポリアミンの縮合物であるアミドアミン系やポリアミド系、フェンレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの芳香族アミン、シリコン系アミン、メチレンアミン系などが挙げら

れる。

【0028】また、アミン系硬化剤と共に、イミダゾール化合物や有機ホスフィン化合物などの通常のエポキシ樹脂の硬化促進剤を用いることができる。硬化剤の使用量は、使用目的や併用するホウ酸やホウ酸エステルの添加量によって異なり、一括には規定できないが、エポキシ当量比5～150%、好ましくは10～100%の範囲が用いられる。

【0029】本発明においては、通常用いられる硬化剤の量より広範囲な硬化剤量範囲が優れた硬化物を与えるものとして使用可能である。例えば、硬化剤量が30%以下の場合、通常、硬化が不十分となり、低いガラス転移温度を有することが多いが、本発明においては、これらのエポキシ樹脂及び硬化剤に対応した所定量のホウ酸又はホウ酸エステルと複合化することによって、高いガラス転移温度、優れた機械的性質などの優れた物性を有するエポキシ樹脂硬化物が得られ、硬化剤と樹脂との使用比率選択幅が広がった。

【0030】本発明に用いるホウ酸(C)としては、オルトホウ酸、メタホウ酸及び四ホウ酸等が用いられる。また、本発明に用いるホウ酸エステル(D)としては、加水分解性のホウ素アルコキシド又はその部分加水分解物であり、具体的には一般式(1)で表される水酸基及び/又はアルコキシド基を有する加水分解性のホウ素アルコキシド又はその部分加水分解物が用いられる。

【0031】一般式(1)

【化2】

【0032】 $B-(OR)_n(OH)_{3-n}$

【0033】(式中、nは1～3までの整数、Rは C_mH_{2m+1} のアルキル基、mは1以上の整数を表す)

【0034】これらを具体的に例示すれば、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリプロピル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリオクチル、ホウ酸トリスチアール、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリトリル、ホウ酸トリキシリル、ホウ酸トリベンジル等である。

【0035】本発明においては、ホウ酸又はホウ酸エステルの一種類を用いても、二種類以上のものを組み合わせ用いても良い。また本発明では、ホウ酸エステルとホウ酸を併用して用いても良い。また一般式(1)の中のm値としては好ましくは1～8である。更に、一般式(1)で表されるものの部分重縮合物を用いることもできる。部分縮合物は一般式(1)で表されるホウ素化合物と水、溶媒、必要によっては酸又は塩基触媒を混合撹拌する方法などによって得ることができる。

【0036】本発明においてホウ酸(C)及び/又はホウ酸エステル(D)の使用量は非常に重要であり、エポキシ樹脂硬化物全体(即ち、エポキシ樹脂(A)とエポキシ樹脂硬化剤(B)とホウ酸(C)及び/又はホウ酸エステル(D)の B_2O_3 換算量の総和)に対して一定

比率で含まれている必要がある。

【0037】また本発明においては、ホウ酸(C)及び/又はホウ酸エステル(D)の使用量は B_2O_3 換算の値で表すことが必要である。これは本発明の効果を十分発揮させる範囲が、ホウ酸又はホウ酸エステルの重量では規定されず、 B_2O_3 換算での値で表すことが必要であることによる。即ち、ホウ酸やホウ酸エステルはその種類により B_2O_3 換算値が異なることから、エポキシ樹脂組成物中のホウ酸やホウ酸エステルの重量割合を示しても本発明の有効な範囲を示すことにはならない為である。

【0038】例えば、 $B(OH)_3$ の100重量部は、 B_2O_3 換算では56.3重量部となり、 $B(OC_2H_5)_2$ の100重量部は B_2O_3 換算では33.5重量部、 $B(OC_2H_5)_3$ の100重量部は B_2O_3 換算では23.9重量部となり、また $B(OC_4H_9)_3$ の100重量部は B_2O_3 換算ではわずかに11.1重量部となることから、ホウ酸又はホウ酸エステルをエポキシ樹脂硬化物に対する重量比で示しても、用いるホウ酸やホウ酸エステル種によって B_2O_3 換算量が異なり、本発明の効果が損なわれる場合がある。

【0039】本発明では、かかる B_2O_3 換算の量をエポキシ樹脂(A)とエポキシ樹脂硬化剤(B)の和に対する割合(X重量%)で表す。即ち、 $X(\text{重量}\%) = \{[(C) + (D)] \text{の} B_2O_3 \text{換算量}\} \times 100 / \{(A) + (B) + [(C) + (D)] \text{の} B_2O_3 \text{換算量}\}$ である。

【0040】本発明における B_2O_3 換算ホウ素含有量Xの値としては、2重量%～30重量%、好ましくは3重量%～20重量%、より好ましくは5～15重量%である。2重量%未満では本発明における効果が少なくなる。特に0.5重量%以下では殆どその効果が見られなくなる。また30重量%を越えては、均一性、透明性に優れる硬化物を得ることが困難となる傾向がある。

【0041】また20重量%以上では、組成物の安定性や成形性、硬化物の強度、透明性、均一性などの内の少なくとも一つの性質が低下する場合が多い。例えば、耐熱性は良好だが力学物性の一部の性質(例えば強度又はタフネス)が低下したりするなどの問題が生じることがある。

【0042】更に本発明においては、かかるXの適切な値が、用いるエポキシ樹脂硬化剤の使用量に応じて変化するを見出し、エポキシ樹脂硬化剤の使用量に応じて適正なX量を規定することが重要である。一般的傾向として適切なXの値は、使用する硬化剤の量が少ないほど大きくなり、逆に使用硬化剤が多いほど小さくなる傾向にある。

【0043】具体的なエポキシ樹脂組成物の組成比率として下記のXとYの範囲が例示される。ここでエポキシ樹脂硬化剤(B)の量は使用するエポキシ樹脂との当量

比によって表すことが有効である。即ち、エポキシ樹脂 (A) のエポキシ当量を a、エポキシ樹脂硬化剤 (B) の活性水素当量を b とした場合、下式による当量比 (Y) によって (B) の使用量を表す。

$$【0044】 Y = \{ (B) / (A) \} \text{ の当量比} = \{ (B) \text{ の重量} / b \} / \{ (A) \text{ の重量} / a \}$$

本発明における X のより適切な範囲は $Y < 0.4$ の場合、 $X = 2 \sim 30$ 重量%、特に好ましくは、 $4 \sim 30$ 重量%、 $Y = 0.4 \sim 0.7$ の場合、 $X = 2 \sim 25$ 重量%、特に好ましくは、 $3 \sim 20$ 重量%、 $Y > 0.7$ の場合、 $X = 2 \sim 20$ 重量%、特に好ましくは、 $2 \sim 15$ 重量%である。

【0045】本発明におけるエポキシ樹脂組成物及び硬化物の調製方法としては、特に限定されないが、例えば以下に例示する方法で均一なエポキシ樹脂組成物及びその硬化物を調製することが可能である。

【0046】即ち、エポキシ樹脂と有機溶媒を混合し、次いで、エポキシ樹脂硬化剤及び必要に応じて硬化促進剤を加え、均一溶液を調製する。これを 30°C にて $1 \sim 20$ 時間攪拌した後、予め有機溶媒に溶解させたホウ酸及び／又はホウ酸エステルを攪拌しながら添加する。更に必要に応じてホウ酸エステルの $0.3 \sim 3$ 倍モルの水を添加する。次いで得られた溶液から、溶媒を除去し、更に、最終的に $150 \sim 200^\circ\text{C}$ まで昇温・加熱してその硬化物を得る。

【0047】ここでホウ酸及び／又はホウ酸エステルを加える前に、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤を比較的低温で一定時間、予め攪拌しておくことは、透明で優れた特性を有するエポキシ樹脂組成物及びその硬化物を調製するのに有効である。特にホウ素源としてホウ酸を用い、硬化剤としてアミン系硬化剤を用いた場合は、ホウ酸を添加する前の予めの攪拌保持により、透明性が大きく改良される場合がある。攪拌保持の温度、時間としては、例えば 30°C で $0.5 \sim 50$ 時間が用いられる。

【0048】本発明におけるエポキシ樹脂組成物、又はそれに至る製造過程で有機溶媒を用いることは有効である。特に高粘性のエポキシ樹脂及び硬化剤などその種類によっては必須となる場合がある。一般に均一性、透明性のエポキシ樹脂組成物及びその硬化物を得るのには少なくとも少量の有機溶媒を製造過程で用いることが有効である。

【0049】本発明で用いる有機溶媒としては、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤と、ホウ酸又はホウ酸エステルを含む均一溶液を調製できる有機溶媒であれば良く、特に制限なく用いられる。例えば、メタノール、エタノール、プロパノールなどの炭素数 $1 \sim 6$ 程度の低級アルコール、アセトン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、メチルエチルセルソルブなどが挙げられ、これらは単独又は二種以上を混合して用いられる。

【0050】また本発明において有機溶媒として特に低級アルコールを含むものを用いることは有効であり、ホウ素化合物としてホウ酸を含む場合に特に有効である。ここで低級アルコールとしては炭素数 $1 \sim 6$ 程度のもので、好ましくはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールである。また、これらの低級アルコールとそれ以外の溶媒を混合して用いることも、ホウ酸を含む透明均一なエポキシ樹脂組成物及びその硬化物を得るのに有効である。

【0051】また上記の製造法において、水を添加する場合はホウ素アルコキシド基に対して $0.1 \sim 1$ 当量の範囲（例えば、ホウ酸トリメチルの場合、ホウ酸トリメチルの $0.3 \sim 3$ 倍モル）で用いられるが、水添加無しや大気中の水分吸湿を利用して調製することも可能である。

【0052】本発明により得られるエポキシ樹脂組成物は、ホウ酸やホウ酸エステル由来のホウ素酸化物がミクロンレベルで、凝集することなく、エポキシ樹脂の中に均質に微細分散したものであり、含有されるホウ素酸化物が微小である故に、それから得られる硬化物においても、かかるホウ酸やホウ酸エステルを含ませなかったエポキシ樹脂硬化物とほぼ同等の透明性を有する。

【0053】本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物の透明性は、用いるエポキシ樹脂やエポキシ樹脂硬化剤の種類によっても異なるが、厚さ $100 \mu\text{m}$ の硬化物のフィルムを用いての、測定波長 600 nm での透過率測定において、硬化物の透過率が 80% 以上、好ましくは 85% 以上、より好ましくは 90% 以上である。

【0054】本発明において、ホウ酸やホウ酸エステルは最終硬化物中で B_2O_3 、及び／又は $\text{B}-\text{OH}$ や $\text{B}-\text{OR}$ (R はアルキル基) を一部含む酸化ホウ素、及び／又はエポキシ樹脂やエポキシ樹脂硬化剤と $\text{B}-\text{O}-\text{C}$ 等により結合した状態などを含んでいると推定される。これらホウ酸やホウ酸エステル由来の硬化物中の化合物をここではホウ素酸化物と総称する。

【0055】硬化物に含まれたホウ素酸化物の量は酸化雰囲気中、 $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ に硬化物を加熱することにより、 B_2O_3 量として測定することができるが、必ずしも仕込んだホウ酸やホウ酸エステルの全量が B_2O_3 として定量的には計測されない場合もある。従って、本発明におけるホウ酸やホウ酸エステルの量は、エポキシ樹脂組成物中への仕込み量により規定するものとする。

【0056】一方、本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物に含まれるホウ素酸化物粒子の大きさは 100 nm 以下であり、好ましくは 30 nm 以下、より好ましくは 10 nm 以下、特に好ましくは 5 nm 以下である。本発明における硬化物中に含まれるホウ素酸化物粒子の大きさは走査型電子顕微鏡でも透過型電

子顕微鏡でも明確に観測されない場合がある。

【0057】例えば、実施例1において、硬化物の超薄切片を作成し、25万倍の透過型電子顕微鏡にて観察した場合も、ホウ素酸化物由来の微粒子は明確に観測されず、少なくとも5nm以下の微小な大きさであると推定された。一方、かかる透過型電子顕微鏡観察や硬化物破断面の走査型電子顕微鏡観察によって、100nmを超える大きさのホウ素酸化物由来の粒子が観測される場合は、透明性や耐熱性、力学物性などの性質の少なくとも一部の物性が不十分となる。

【0058】本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物は、優れた耐熱性、力学特性、透明性、樹脂表面平滑性、低熱膨張などの性質を有する。特に均一性、透明性に加えて、耐熱性（例えばガラス転移温度が高いこと）及び優れた力学特性（例えば高い強度、弾性率）を併せ持った特徴を有する硬化物が含まれる。具体的には、硬化物のガラス転移温度（1Hzでの固体動的粘弾性測定での $\tan \delta_{\max}$ のピーク温度で定義）が、ホウ酸及び／又はホウ酸エステルを含まない以外は同組成のエポキシ樹脂硬化物のガラス転移温度と比べて50℃以上高く、より好ましくは100℃以上、特に好ましくは150℃以上高いエポキシ樹脂硬化物が含まれる。

【0059】また、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物は、従来にない優れた耐熱性を有するエポキシ樹脂硬化物であり、ガラス転移温度が150℃以上であり、より好ましくは200℃以上、特に好ましくは250℃以上であるものが含まれる。また熱膨張に関しても、ガラス転移温度より低温側及び／又は高温側の熱膨張係数の絶対値が小さくなったり、ガラス転移温度が上昇することで、広い温度領域における熱膨張が実質的に抑えられる利点を有する。

【0060】更に、力学物性においても優れた物性を示すものが含まれる。具体的には、エポキシ樹脂組成物の硬化物の引っ張り試験（標点間サンプル長15mm、厚み0.35mm、引っ張り速度2mm、測定温度25℃）において、引っ張り強度がホウ酸及び／又はホウ酸エステルを含まない以外は同一組成のエポキシ樹脂組成物の硬化物の値より、10MPa以上大きく、好ましくは15MPa以上、より好ましくは20MPa以上大きいものが含まれる。

【0061】またエポキシ樹脂組成物の硬化物の引っ張り弾性率がホウ酸及び／又はホウ酸エステルを含まない以外は同一組成のエポキシ樹脂組成物の硬化物の値より、300MPa以上大きく、好ましくは500MPa以上、より好ましくは1000MPa（＝1GPa）以上大きくっているものが含まれる。

【0062】また、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物は、従来にない優れた弾性率を有するエポキシ樹脂硬化物であって、引っ張り弾性率が1.4GPa以上であり、好ましくは1.7GPa以上、より好ましくは2.

0GPa以上であるものが含まれる。

【0063】また、本発明におけるエポキシ樹脂硬化物は、ホウ酸及び／又はホウ酸エステルを含まない以外は同一組成のエポキシ樹脂組成物の硬化物の値より耐熱性、強度、弾性率の全てが共に増加しているものが可能であり、具体的にはガラス転移温度、引っ張り強度、引っ張り弾性率の全てが20%以上増加しているもの、好ましくは全てが25%以上、より好ましくは全てが30%以上増加しているものが含まれる。

10 【0064】更に、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物は、耐熱性、強度、弾性率が共に優れ、具体的にはガラス転移温度、引っ張り強度、引っ張り弾性率が各々150℃以上、50MPa以上、1.4GPa以上のものが、好ましくは各々200℃以上、55MPa以上、1.7GPa以上のものが、より好ましくは各々250℃以上、60MPa以上、2GPa以上のものが含まれ、かかる力学物性及び／又は耐熱性の向上は、前記した透明性と共に発現させることができる。

20 【0065】本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物は、これら多くの優れた物理化学的特性を有し、電子・電気材料、成形材料、塗料、接着剤などの広い技術分野における各種の素材として有用である。

【0066】

【実施例】次いで本発明を実施例によって更に説明する。尚、例中の%は特に断りの無い限り、重量基準である。また、以下の実施例において、光透過率は日本電色工業株式会社製NDH-300Aを用いて平行透過率にて測定した。透過型電子顕微鏡観察は日本電子株式会社製JEM-200CXを用いた。固体動的粘弾性測定装置はセイコー電子工業株式会社製DMA-200を、熱膨張測定はセイコー電子工業株式会社製のTMA/SS120を用い、いずれも測定周波数1Hz、昇温速度2℃/分で測定した。更に引っ張り力学試験は島津製作所株式会社製のオートグラフAGS-Hを用いて、標点間サンプル長15mm、幅7mm、厚み約0.35mmとして、引っ張り速度2mm/分、試験温度25℃で測定した。

40 【0067】（実施例1）ビスフェノール型エポキシ樹脂エピクロン850（大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量＝190g/e q）100gと、脂肪族ポリアミン系硬化剤エピクロンB-053（大日本インキ化学工業株式会社製、活性水素当量＝77g/e q）32.4g（エポキシ当量比＝80%）と、80gのテトラヒドロフラン（和光純薬工業株式会社製、試薬特級）とを混合し、30℃にて8時間攪拌した。

50 【0068】次いで、ホウ素エトキサイド（ゲレスト社（米国）製）29.2g（エポキシ樹脂＋エポキシ樹脂硬化剤＋酸化ホウ素換算からなるエポキシ樹脂硬化物全量に対して、酸化ホウ素、B₂O₃換算で5重量%）をエポキシ樹脂溶液に滴下し、10分間攪拌して均質透明な

溶液を得た。続いて24℃、空气中(湿度50%)にてゾル溶液を清浄なアルミ箔上にキャストし、12時間、溶媒キャストを行い、エポキシ樹脂組成物を得た。引き続き、150℃で2時間、更に180℃で2時間の熱処理を行い、該エポキシ樹脂組成物の硬化物を得た。

【0069】得られた硬化物は透明性に優れ、可視光域での光透過率は91.1%(100μm厚み換算)であった。また、クラックやしわ、気泡なども無く、良好な表面形態を示した。硬化物の超薄切片を作成し、透過型電子顕微鏡(25万倍)で観察したところ、全体均一で酸化ホウ素などのホウ素化合物の凝集は観測されなかった。硬化物を酸化雰囲気中、1000℃にて5時間焼成した所、重量残は4.2重量%であった。

【0070】厚み260μmの硬化物を用いて動的粘弾性測定(周波数1Hz)を行った。貯蔵弾性率(E')と $\tan \delta$ の温度分散を図1に示す。図1には比較例1の結果も併せて示す。ホウ素化合物を含まないエポキシ樹脂硬化物である比較例1では、 $\tan \delta$ のピーク温度(T_g)が92℃であるのに対し、実施例1の B_2O_3 、換算5重量%を含む硬化物では280℃であった。少量のホウ素化合物との複合化によりエポキシ樹脂硬化物の耐熱性が大きく向上しているのがわかる。

【0071】引っ張り試験を行った結果、強度=71.4MPa、弾性率=1.82GPa、破断伸び=6.78%であり、ホウ酸エステルを用いないエポキシ樹脂硬化物(比較例1)の結果と比較して高い力学物性を示した。

【0072】(実施例2)エポキシ樹脂(エピクロン850)が100g、エポキシ樹脂硬化剤(エピクロンB-053)が20g(エポキシ当量比50%)、テトラヒドロフランが140g、ホウ素エトキサイドが56g(B_2O_3 、換算でエポキシ樹脂硬化物全量の10重量%)であること及び30℃での攪拌時間を14時間としたこと以外は、実施例1と同様にして、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物を調製した。

【0073】得られた硬化物はクラック、しわ、気泡等のない良好な形態を有しており、優れた耐熱性を示した。動的粘弾性測定による T_g ($\tan \delta_{max}$)は277℃であった。また30℃~230℃の範囲での熱膨張係数は $6.9 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であった。比較例1での熱膨張結果と比較して、広い温度範囲において低い熱膨張を示しているのがわかる。

【0074】(実施例3)エポキシ樹脂(エピクロン850)が100g、エポキシ樹脂硬化剤(エピクロンB-053)が12.2g(エポキシ当量比30%)、メチルエチルケトンが80g、ホウ素エトキサイドが52.2g(B_2O_3 、換算でエポキシ硬化物全量の10重量%)であること、及び水9.7gをテトラヒドロフラン溶液に加えたこと以外は、実施例1と同様にして、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物を調製した。得られた

硬化物は透明で、クラック、しわ、気泡等のない良好な形態を有しており、エポキシ樹脂硬化物と比較して高い T_g 、優れた力学物性を示した。物性測定の結果をまとめて表1に示す。

【0075】(実施例4と5)エポキシ樹脂(エピクロン850)が100g、エポキシ樹脂硬化剤(エピクロンB-053)が実施例4では12.2g(エポキシ当量比30%)、実施例5では20g(エポキシ当量比50%)、テトラヒドロフランが100g、ホウ酸を実施例4では19.8g(B_2O_3 、換算でエポキシ樹脂硬化物全量の9重量%)、実施例5ではホウ酸を16.1g(B_2O_3 、換算でエポキシ樹脂硬化物全量の7重量%)としたこと以外は、実施例1と同様にして、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物を調製した。

【0076】キャスト前の溶液は少し濁っていた。しかし得られた硬化物は透明で、クラック、しわ、気泡等のない良好な形態を有しており、エポキシ樹脂硬化物と比較して高い T_g 、優れた力学物性を示した。物性測定の結果をまとめて表2に示す。また、透過型電子顕微鏡(10万倍)で観察したところ、全体均一で酸化ホウ素等のホウ素化合物の凝集は観測されなかった。

【0077】(実施例6)エポキシ樹脂(エピクロン850)が100g、エポキシ樹脂硬化剤(エピクロンB-053)20.5g(エポキシ当量比50%)、テトラヒドロフランが100g、メタノールが50g、ホウ酸を9.0g(B_2O_3 、換算でエポキシ樹脂硬化物全量の4重量%)であること以外は、実施例1と同様にして、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物を調製した。キャスト前の溶液は均一透明溶液であった。得られた硬化物は透明で、クラック、しわ、気泡等のない良好な形態を有しており、エポキシ樹脂硬化物と比較して高い T_g 、優れた力学物性を示した。物性測定の結果をまとめて表2に示す。

【0078】(実施例7と8)エポキシ樹脂(エピクロン850)が100g、エポキシ樹脂硬化剤(エピクロンB-053)が20g(エポキシ当量比50%)、テトラヒドロフランが100g、ホウ素エトキサイドが実施例7で15.5g(B_2O_3 、換算でエポキシ樹脂硬化物全量の3重量%)、実施例8で10.3g(B_2O_3 、換算でエポキシ樹脂硬化物全量の2重量%)であること及び30℃での攪拌時間を10時間としたこと以外は、実施例1と同様にして、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物を調製した。得られた硬化物はいずれもクラック、しわ、気泡等のない良好な形態を有しており、動的粘弾性測定による T_g ($\tan \delta_{max}$)は実施例7で196℃であり、実施例8で138℃であり、耐熱性の向上が見られた。

【0079】(比較例1~3)エポキシ樹脂(エピクロン850)100gに対して、エポキシ樹脂硬化剤(エピクロンB-053)を32.4g(比較例1)、20

g (比較例 2)、12.2 g (比較例 3) を用いたこと、及びホウ素化合物を用いなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして、エポキシ樹脂硬化物を調製した。得られた硬化物はいずれも透明で、クラック、しわ、気泡等のない良好な形態を有していた。物性測定の結果をまとめて表 1 に示す。比較例 1 について熱膨張を測定した結果、30℃～80℃の範囲で、 $11.1 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、80℃～230℃の範囲で $20.4 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ であった。

【0080】(比較例 4) エポキシ樹脂 (エピクロン 850) が 100 g、エポキシ樹脂硬化剤 (エピクロン B-053) が 20 g (エポキシ当量比 50%)、テトラヒドロフランが 100 g、ホウ素エトキサイドが 5.1 g (B_2O_3 換算でエポキシ樹脂硬化物全量の 1 重量%) であること及び 30℃での攪拌時間を 10 時間としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物を調製した。得られた硬化物はクラック、しわ、気泡等のない良好な形態を有していたが、動的粘弾性測定による T_g ($\tan \delta_{\max}$) は 115℃であり、耐熱性の向上は不十分であった。

20 【表 1】

	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
透明性 (%)	92	88	90	91	91
T_g (℃)	277	249	92	86	47
強度 (Mpa)	68.5	67.4	50.9	48.0	36.2
弾性率 (Gpa)	2.54	2.62	1.19	1.06	0.82
破断伸び (%)	3.07	2.85	6.57	7.83	5.31

【0084】

【表 2】

	実施例 4	実施例 5	実施例 6
透明性 (%)	86	88	93
T_g (℃)	261	267	235
強度 (Mpa)	65.9	76.9	60.2
弾性率 (Gpa)	2.34	2.52	1.84
破断伸び (%)	3.41	4.13	4.67

【0081】(比較例 5) ホウ酸を 115 g (B_2O_3 換算でエポキシ樹脂硬化物全量の 35 重量%) 用いたこと、メタノールを 160 g 用いたこと以外は、実施例 6 と同様にして、エポキシ樹脂組成物及び硬化物の調製実験を行った。しかし、ホウ酸を含む均一透明な溶液は得られず、溶液は白濁し、一部沈殿物があり、また硬化物も白濁、不均一であり、良好な硬化物フィルムは得られなかった。

【0082】(比較例 6) エポキシ樹脂 (エピクロン 850) 100 g、エポキシ樹脂硬化剤 (エピクロン B-053) 20 g、酸化ホウ素粉末 (関東化学株式会社製 試薬特級) 9.1 g (エポキシ樹脂硬化物全量に対して 7 重量%)、THF 70 g を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂組成物及びその硬化物を調製した。調製中に酸化ホウ素粉末が沈殿凝集しやすく、得られたエポキシ樹脂硬化物は半透明であり、硬化物の動的粘弾性測定による $\tan \delta_{\max}$ の温度は 89℃であった。

【0083】

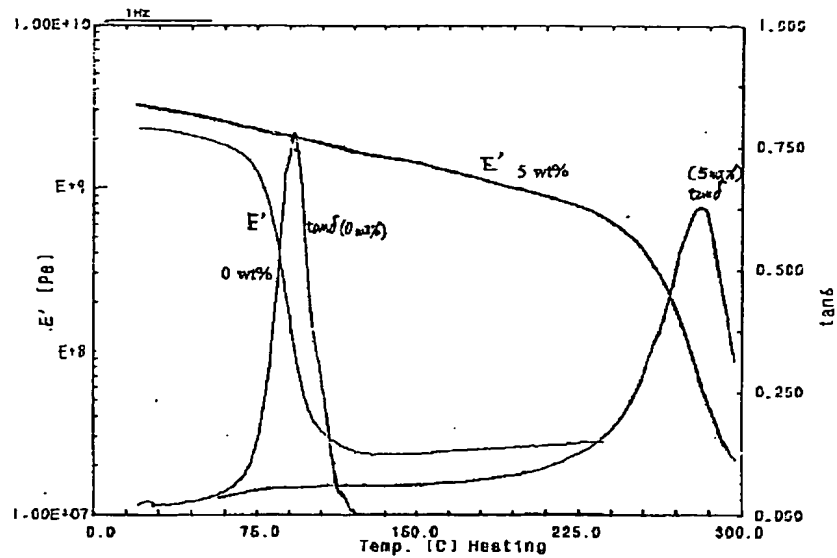
【0085】

30 【発明の効果】本発明は、電子・電気材料、成形材料、塗料、接着剤などに有用な、耐熱性、高ガラス転移温度、低熱膨張などの熱物性、強度・弾性率などの力学物性、透明性・均一性などに優れた特性を有する、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 及び比較例 1 で得られたエポキシ樹脂硬化物の貯蔵弾性率 (E') と $\tan \delta$ の温度分散を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
C 08 K 5/55

識別記号

F I
C 08 K 5/55

テーマコード (参考)

Fターム(参考) 4J002 CD001 CD011 CD021 CD051
CD061 CD071 CD091 CD101
CD121 CD131 DE029 DK007
EC038 ED028 EE038 EL068
EN026 EN036 EN046 EN066
EN076 EP016 EP018 EU028
EY017 FD146 FD150 GH01
GJ01 GQ00
4J036 AA01 DC02 FA06 FA10 FA14
JA01 JA06 JA07